

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C23C 18/44	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/26954 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. November 1994 (24.11.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00572 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Mai 1994 (13.05.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 16 679.2 13. Mai 1993 (13.05.93) DE P 44 15 211.6 26. April 1994 (26.04.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Eras- musstrasse 20-24, D-10553 Berlin (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEIN, Ludwig [DE/DE]; Querstrasse 5, D-14163 Berlin (DE). MAHLKOW, Hartmut [DE/DE]; Handjerystrasse 85, D-12159 Berlin (DE). STRA- CHE, Waltraud [DE/DE]; Lübbener Weg 35, D-13407 Berlin (DE). (74) Anwalt: EFFERT, Udo; Drosselweg 36, D-16761 Stolpe-Süd (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PALLADIUM LAYERS DEPOSITION PROCESS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABSCHIEDUNG VON PALLADIUMSCHICHTEN (57) Abstract <p>Palladium layers are often used as protective layers on the surface of substrates made of copper, nickel and cobalt, as well as their alloys with each other and/or with phosphorous or boron. The known processes, however, allow no adhesive, permanently glossy, bright palladium layers with few pores to be deposited. Such palladium layers may however be deposited from a formaldehyde-free chemical bath which contains a palladium salt, one or several nitrogenated complexing agents and formic acid or formic acid derivatives at a pH value higher than 4. Pretreating in a cementation palladium bath is also possible.</p> (57) Zusammenfassung <p>Palladiumschichten werden vielfach als Schutzschichten auf Substratoberflächen aus Kupfer, Nickel und Kobalt sowie deren Legierung untereinander und/oder mit Phosphor oder Bor eingesetzt. Mit den bekannten Verfahren können jedoch keine festhaftenden, glanzerhaltenden, hellen, porenarmen Palladiumschichten abgeschieden werden. Derartige Palladiumschichten können jedoch aus einem formaldehydfreien chemischen Bad, enthaltend ein Palladiumsalz, einen oder mehrere stickstoffhaltige Komplexbildner und Methansäure oder Methansäurederivate bei einem pH-Wert oberhalb von 4, abgeschieden werden, wobei eine Vorbehandlung in einem zementativen Palladiumbad möglich ist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Abscheidung von Palladiumschichten

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Palladiumschichten auf Metalloberflächen, ein Bad zur Durchführung sowie die Verwendung des Verfahrens.

10 Unedle Metalle können vor dem Angriff aggressiver Gase oder Flüssigkeiten durch widerstandsfähige Metallaufgaben, deren Art im wesentlichen durch den Verwendungszweck bestimmt ist, geschützt werden. So wird Eisen/Stahl vor dem Anrosten durch dünne Kupferschichten geschützt, beispielsweise Schweißdraht. In der Elektronikindustrie verwendet man überwiegend Gold zum
15 Schutz zu bondender oder zu lötfender Flächen und von Kontaktflächen. Silber wird wegen der Migrationsneigung im allgemeinen nicht als Korrosionsschutz eingesetzt.

20 Auch Nickelschichten können als Korrosionsschutz, beispielsweise von Kupfer oder Kupferlegierungen, verwendet werden. Hierzu werden die Oberflächen zunächst oberflächlich aktiviert. Anschließend wird die zu beschichtende Ware in eine saure Palladiumlösung getaucht, so daß feinste Palladiumpartikel gebildet werden, an denen die Abscheidung des Nickels
25 startet. Der Palladiumüberzug ist dabei nicht geschlossen und sehr fein verteilt. Die Oberflächen sehen grau aus. Der anschließende Nickelaufbau verschließt die Oberfläche vollständig. Allerdings sind die gebildeten Nickelschichten nicht oxidationsbeständig, daher nach Lagerung auch nicht löt- und
30 bondbar und für den Einsatz als Korrosionsschutz in der Leiterplattentechnik nicht geeignet.

Für Anwendungszwecke, bei denen die Korrosionsschutzschicht auch als löt- und bondbare Endsicht verwendet werden soll,
35 werden überwiegend Edelmetalle als Korrosionsschutzschicht eingesetzt. Palladium wird wegen dessen relativ niedriger

Edelmetallkosten bevorzugt. Für die chemische Abscheidung von Palladiumschichten ist eine Vielzahl von verschiedenen Bädern bekannt (US-PS 4,424,241, US-PS 3,418,143, US-PS 3,754,939, DE-OS 42 01 129, GB-PS 1,164,776, DE-OS 30 00 526, US-PS 4,341,846, US-PS 4,255,194, DE-OS 28 41 584, EP-0 423 005 A1).

Innerhalb der US-Patentschrift 4,424,241 wird ein Verfahren zur chemischen Abscheidung von Palladium beschrieben, das bei einem kleineren pH-Wert als 2 arbeitet und in dem unter anderem Methansäure als Reduktionsmittel verwendet wird. Als Komplexbildner werden neben Carbonsäuren auch Amine angegeben, jedoch werden keine Angaben über die Art der verwendbaren Amine gemacht. Aus Vergleichsversuchen geht hervor, daß die aus diesen Bädern abgeschiedenen Palladiumschichten schwarz sind, nur ungenügend auf dem Substrat haften und sich die Bäder sehr schnell zersetzen. Es wird angegeben, daß die Gefahr spontaner Selbstzersetzung des Bades besteht, wenn die Konzentration des Reduktionsmittels zu hoch eingestellt wird.

In US-PS 3,285,754 wird ein zementatives Bad zur Abscheidung von Palladium auf Kupfer und Kupferlegierungen und anderen Substraten beschrieben, das Nitrito-Palladium-Komplexe enthält und im pH-Bereich zwischen 2 und 5 arbeitet. Der Palladiumkomplex enthält zudem komplexgebundene Säureanionen, beispielsweise Sulfat, Acetat und Chlorid. Die mit den beschriebenen Bädern herstellbaren Schichten sind außerordentlich dünn und enthalten Poren.

Nach DE-OS 42 01 129 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Verdrahtungsplatte durch stromlose Palladiumplattierung auf den Kupferteilen der Platte beschrieben. Als Palladiumbäder werden bekannte Palladiumbeschichtungslösungen verwendet, die als Reduktionsmittel beispielsweise unterphosphorige Säure, phosphorige Säure oder hydrierte Borverbindungen, nicht jedoch Methansäure enthalten. Hierbei werden die Beschichtungslösungen mit den durch die Oxidation der angegebenen Reduktionsmittel entstehenden Reaktionsprodukten, beispielsweise Phosphit, Phosphat oder Borat, angereichert, so daß die Ab-

scheidungsbedingungen schlechter werden, beispielsweise durch geringere Stabilität des Bades gegen Selbstzersetzung.

- 5 Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und ein geeignetes Verfahren zur Abscheidung vorzüglich haftender, glanzerhaltender, porenarmer Palladiumschichten auf Metalloberflächen zu finden. Auf den palladinierten Oberflächen sollen sich weiterhin bei Temperaturen bis 280 °C und
10 Verweilzeiten von einigen Stunden keine oxidierenden Verbindungen bilden, so daß diese nach einer Lagerung an Luft von mindestens 2 bis 4 Wochen Dauer noch einwandfrei lötbar sind.
- 15 Gelöst wird das Problem durch die Patentansprüche 1, 8 und 13. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

- Es hat sich gezeigt, daß Palladiumschichten mit den beschriebenen Vorteilen aus einem formaldehydfreien chemischen Palladiumbad abgeschieden werden können. Die Beschichtung gelingt bereits mit einem kurzen Beschichtungsverfahren.
- 20

- Es ist jedoch auch möglich, die Metalloberflächen, die aus Kupfer, Silber, Nickel und Kobalt sowie deren Legierungen untereinander und/oder mit Phosphor oder Bor bestehen können, vor der Palladiumabscheidung in dem formaldehydfreien chemischen Bad in einem zementativen Palladiumbad zu aktivieren, dem neben einem Palladiumsalz ein Oxidationsmittel zugesetzt wird.
- 25
- 30

- Für dieses Bad können beliebige Palladiumsalze eingesetzt werden, beispielsweise Palladiumsulfat, Palladiumnitrat oder Palladiumperchlorat. Die Konzentration an Palladiumsalz beträgt etwa 0,005 bis 20 g/Liter, vorzugsweise 0,1 bis
35 2,0 g/Liter.

Als Oxidationsmittel, die in einer Konzentration von 0,01 bis 100 g/Liter, vorzugsweise 0,2 g/Liter bis 5,0 g/Liter, zugesetzt werden können, sind beispielsweise Peroxodisulfate,

Perchlorate, Chlorate, Perborate, Periodate, Peroxide, wie Wasserstoffperoxid und/oder Nitrate von Alkali-, Erdalkalimetallen oder Ammonium einsetzbar.

- 5 Zur Einstellung eines sauren pH-Wertes kann dem zementativen Bad ein saures Salz, beispielsweise Natriumhydrogensulfat und/oder eine Säure, beispielsweise Schwefelsäure oder Salpetersäure, zugegeben werden.

- 10 Bevorzugte Anwendungsbereiche für die chemische Palladiumabscheidung sind die Leiterplattentechnik, ferner die Herstellung von elektronischen Bauelementen, wie beispielsweise Hybridschaltungen und Trägern für integrierte Schaltkreise, bei denen die Palladiumschichten im allgemeinen auf die mit den angegebenen Metallen beschichteten Kupferflächen, oder auf
15 die Kupferflächen selbst, aufgebracht werden, und die Herstellung von Mikroelektrodenarrays. Weiterhin können derartige Palladiumschichten auch als Korrosions- und Lötenschutzschichten eingesetzt werden.

- 20 Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Leiterplattentechnik werden die aus Kupfer bestehenden Substratoberflächen vor der Palladiumabscheidung zunächst gereinigt. Hierzu dienen üblicherweise eine Ätzreinigung in oxidierenden, sauren Lösungen, wie beispielsweise einer schwefelsauren
25 Wasserstoffperoxid-Lösung, und anschließend nochmals eine Reinigung in einer sauren Lösung, wie einer Schwefelsäure-Lösung. Danach werden die Oberflächen mit einer Palladiumionen enthaltenden Lösung, beispielsweise einer salzsauren Palladiumchlorid-Lösung, aktiviert und anschließend mit handelsüblichen chemischen Nickelbädern vernickelt. Im allgemeinen
30 werden in diesem Fall Nickel/Phosphor-Schichten abgeschieden, indem zur Abscheidung Lösungen verwendet werden, die Natriumhypophosphit oder hypophosphorige Säure als Reduktionsmittel enthalten. Jedoch können auch Nickel/Bor-Schichten oder reine
35 Nickelschichten abgeschieden werden. Anstelle von Nickel können auch Kobalt oder dessen Legierungen mit Phosphor oder Bor oder Nickel/Kobalt-Legierungen oder deren Legierungen mit Phosphor oder Bor abgeschieden werden.

Danach können die Oberflächen in einem Fall getrocknet und anschließend mit Vorbehandlung in dem zementativen Palladiumbad und anschließender Behandlung mit dem formaldehydfreien chemischen Palladiumbad oder ohne Vorbehandlung mit dem zementativen Palladiumbad gleich mit dem formaldehydfreien chemischen Palladiumbad behandelt werden. Es ist auch möglich, die Oberflächen lediglich zu spülen und anschließend ohne weitere Trockenschritte mit oder ohne Vorbehandlung mit dem zementativen Palladiumbad in dem formaldehydfreien chemischen Palladiumbad mit Palladium zu beschichten.

Technisch brauchbare Schichten, die die eingangs erwähnten Eigenschaften aufweisen, werden in nur 5 Minuten langer Tauchzeit in dem formaldehydfreien chemischen Bad abgeschieden. Die Dicke der abgeschiedenen Schicht beträgt in diesem Fall ca. 0,2 μm .

Das Bad enthält im wesentlichen ein Palladiumsalz, einen oder mehrere stickstoffhaltige Komplexbildner und Methansäure oder Methansäurederivate. Der pH-Wert der Lösung liegt oberhalb von 4, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 6.

Als Palladiumsalze können beliebige Palladiumverbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Palladiumchlorid, Palladiumsulfat, Palladiumnitrat oder Palladiumacetat.

Als Reduktionsmittel eignet sich nicht nur die Methansäure selbst. Auch deren Derivate, beispielsweise die Ester dieser Säure, wie Methansäureethylester, die substituierten und unsubstituierten Amide, wie Formamid und N,N-Dimethylformamid, die Salze der Methansäure wie beispielsweise Natriumformiat, Additionsverbindungen und aktivierte Ameisensäure, wie Orthoameisensäure, können verwendet werden. Als Kationen der Methansäuresalze (Formiate) sind beispielsweise die Elemente der ersten, zweiten und dritten Hauptgruppe, insbesondere Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Aluminium einsetzbar. Darüber hinaus sind solche Formiate einsetzbar, bei denen als Kation Ammonium oder quaternäre Ammoniumverbindungen enthalten sind.

Die Verwendung von Methansäure oder Methansäurederivaten als Reduktionsmittel im Verfahren ist vorteilhaft, da diese Verbindungen im Gegensatz zu Formaldehyd nicht gesundheitsschädlich sind und da bei deren Oxidation während der Palladiumabscheidung keine schädlichen Nebenprodukte, sondern lediglich Wasserstoff und Kohlendioxid entstehen. Kohlendioxid reichert sich bei Verwendung eines sauren formaldehydfreien chemischen Bades in der Lösung nicht an, und Wasserstoff entweicht spontan aus dem Bad.

Als stickstoffhaltige Komplexbildner werden bevorzugt primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder Polyamine eingesetzt. Es werde beispielsweise die Verbindungen Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan, 2-Diethylaminoethylamin und Diethylentriamin verwendet.

Weiterhin lassen sich Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitroessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin, Ethylendiamin-N,N-diessigsäure, 2-(Dimethylamino)-ethylamin, 1,2-Diaminopropylamin, 1,3-Diaminopropylamin, 3-(Methylamino)-propylamin, 3-(Dimethylamino)-propylamin, 3-(Diethylamino)-propylamin, Bis(3-aminopropyl)-amin, 1,2-Bis(3-aminopropyl)-alkylamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentaamin, Pentaethylenhexamin und beliebige Gemische dieser stickstoffhaltigen Komplexbildner verwenden.

Der Gehalt der Komplexbildner im Bad hängt vom Palladiumgehalt ab. Typischerweise werden Molverhältnisse der Komplexbildner zu Palladium von 5 bis 50 zu 1 verwendet, wobei der Gehalt der Komplexbildner im Bad 0,05 g/Liter bis 100 g/Liter Bad beträgt.

Der pH-Wert der Beschichtungslösung liegt oberhalb von 4. Bei pH-Werten unter 4 wird die Lösung instabil und neigt unter Wasserstoff-Entwicklung zur Selbstzersetzung. Während auf den Metalloberflächen bei geringer Unterschreitung des pH-Wertes von 4 vor allem schlechthaftende und dunkle Palladiumschichten erhalten werden, fällt bei pH-Werten unterhalb von etwa 2

Palladium aus der Lösung sogar aus. In diesem Falle werden schwarze und ungenügend auf der Unterlage haftende Niederschläge erhalten.

- 5 Der bevorzugte pH-Wert der Beschichtungslösung liegt im Bereich von 5 bis 6. Bei pH-Werten oberhalb von 7 steigt die Neigung des Bades, daß sich Palladium zementativ, d.h. nicht hellglänzend und auf der Unterlage festhaftend, auf den Metalloberflächen ablagert. Ferner greifen alkalische Beschichtungs-
10 lösungen die auf den Leiterplatten aufgetragenen organischen Resistfilme, beispielsweise Lötstopmasken, an.

Bei Bädern mit hoher Abscheidungsrate, die mit einer Palladiumkonzentration von über 2 g/Liter und höherer Badtemperatur,
15 beispielsweise über 50 °C, oder einer Badbeladung (Warenfläche pro Badvolumen) oberhalb von 2 dm²/Liter erreicht wird, ist es zweckmäßig, Stabilisatoren in einer Konzentration von 0,1 bis 100 Milligramm/Liter zuzugeben. Solche Stabilisatoren sind Verbindungen der Elemente Schwefel, Selen, Tellur, Kupfer,
20 Nickel, Eisen und Chrom, beispielsweise Mercaptobenzthiazol, Kaliumselenocyanat, Thioharnstoff und Kaliumferrocyanat.

Es konnte ferner festgestellt werden, daß die Stabilität der
25 Bäder mittels Durchleiten von inerten Gasen, beispielsweise Luft oder Stickstoff, erhöht werden konnte.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich hochreine, duktile Palladiumüberzüge mit einer Geschwindigkeit bis zu
30 5 µm/Stunde abscheiden. Während der Palladium-Abscheidung wächst die Schichtdicke linear mit der Zeit. Daher lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Bad auch dicke Palladiumschichten abscheiden.

35 Die Abscheidung wird vorzugsweise in herkömmlichen Tauchanlagen durchgeführt, bei denen die zu behandelnden Substrate in im wesentlichen in senkrechter Richtung in die in Behältern befindlichen Badlösungen eingetaucht werden. Es ist jedoch auch denkbar, daß die Substrate in horizontaler Richtung

durch eine Behandlungsanlage hindurchbewegt werden und dabei zumindest teilweise mit den Badlösungen in Kontakt kommen, wie beispielsweise in einer Metallisierungsanlage zur selektiven Metallisierung von Kontaktflächen auf Leiterplatten.

5

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

I) Formaldehydfreie chemische Bäder

Beispiel 1:

5

Ein Kupferblech wurde in üblicher Weise mit einer chemischen Nickel/Phosphor-Schicht überzogen und danach getrocknet. Das trockene Blech wurde in einem Bad mit der folgenden Zusammensetzung mit Palladium beschichtet:

10	Palladiumacetat	0,05 Mol/Liter
	Ethylendiamin	0,1 Mol/Liter
	Natriumformiat	0,2 Mol/Liter
	Bernsteinsäure	0,15 Mol/Liter

pH-Einstellung mit Methansäure auf 5,5

15 Temperatur: 67 °C.

Nach einer halben Stunde wies die Palladiumschicht eine Dicke von 1,7 µm auf. Die Porenfreiheit des Überzuges wurde mit dem zur Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit von Überzügen üblicherweise verwendeten Salzsprühtest bewiesen.

20

Beispiel 2:

Ein Kupferblech wurde in üblicher Weise mit einer galvanischen Mattnickelschicht überzogen und danach getrocknet. Das trockene Blech wurde in einem Bad mit der folgenden Zusammensetzung mit Palladium überzogen:

	Palladiumsulfat	0,01 Mol/Liter
	Ethylendiamin	0,2 Mol/Liter
30	Natriumformiat	0,3 Mol/Liter
	Kaliumdihydrogenphosphat	0,2 Mol/Liter

pH-Einstellung mit Methansäure auf 5,8

Temperatur: 63 °C.

Nach einer Expositionszeit von einer Stunde betrug die Palladiumschichtdicke 3,8 µm. Poren konnten mit dem Salzsprüh-
35 test nicht nachgewiesen werden.

Beispiel 3:

Ein Kupferblech wurde in üblicher Weise mit einer galvanischen Glanznickelschicht überzogen und danach getrocknet. Das trockene Blech wurde in einem Bad mit der folgenden Zusammensetzung mit Palladium überzogen:

Palladiumacetat 0,05 Mol/Liter

1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan 0,1 Mol/Liter

Natriumformiat 0,3 Mol/Liter

Bernsteinsäure 0,1 Mol/Liter

pH-Einstellung mit Methansäure auf 5,9

Temperatur: 59 °C

Es wurde eine 1 µm dicke glänzende Schicht erhalten; Poren waren nicht mehr nachweisbar.

Beispiel 4:

Eine verkupferte Leiterplatte wurde in üblicher Weise mit einer chemischen Nickel/Bor-Schicht überzogen und danach getrocknet. Anschließend wurde die Leiterplatte in einem Bad mit der folgenden Zusammensetzung mit Palladium überzogen:

Palladiumdichlorid 0,5 Mol/Liter

2-Diethylaminoethylamin 0,6 Mol/Liter

Methansäureethylester 0,3 Mol/Liter

Kaliumdihydrogenphosphat 0,2 Mol/Liter

pH-Einstellung mit Methansäure auf 6,0

Temperatur: 70 °C

Die Palladiumabscheidung wurde nach 10 Minuten abgebrochen, die Platte gespült und getrocknet. Ein Löttest mit dieser Platte zeigte ein hervorragendes Ergebnis.

Beispiel 5:

Beispiel 1 wurde wiederholt. Auf dem Kupferblech wurde zunächst anstelle einer chemischen Nickel/Phosphor-Schicht eine chemische Kobalt/Phosphor-Schicht abgeschieden. Diese wurde anschließend mit der Palladiumschicht überzogen.

Es wurde ein hellglänzender, porenfreier Palladiumüberzug erhalten.

5 Beispiel 6:

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Substrat wurde in einem Bad der folgenden Zusammensetzung beschichtet:

Palladiumdichlorid	0,01 Mol/Liter
10 1,3-Diaminopropan	0,025 Mol/Liter
Formamid	0,05 Mol/Liter
Natriumcitrat	0,1 Mol/Liter
pH-Einstellung mit verdünnter Salzsäure auf 7,0	
Temperatur: 80 °C	

15 Es wurde ebenfalls ein hellglänzender, porenfreier Palladiumüberzug erhalten.

Beispiel 7

20

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Substrat wurde in einem Bad der folgenden Zusammensetzung beschichtet:

Palladiumsulfat	0,025 Mol/Liter
Ammoniumhydroxid	0,125 Mol/Liter
25 N,N-Dimethylformamid	0,05 Mol/Liter
Natriumborant	0,15 Mol/Liter
pH-Einstellung mit verdünntem Ammoniak auf 10,5	
Temperatur: 65 °C	

30 Es wurde ein hellglänzender, porenfreier Palladiumüberzug erhalten.

Beispiel 8

35 Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Substrat wurde in einem Bad der folgenden Zusammensetzung beschichtet:

Palladiumacetat	0,05 Mol/Liter
Ethylendiamin	0,1 Mol/Liter
Natriumformiat	0,2 Mol/Liter

Bernsteinsäure 0,15 Mol/Liter

pH-Einstellung mit Methansäure auf 7,0

Temperatur: 50 °C

5 Es wurde ein hellglänzender, porenfreier Palladiumüberzug erhalten.

Beispiel 9

10 Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Substrat wurde in einem Bad der folgenden Zusammensetzung beschichtet:

Palladiumsulfat 0,01 Mol/Liter

Ethylendiamin 0,2 Mol/Liter

Natriumformiat 0,3 Mol/Liter

15 Kaliumdihydrogenphosphat 0,2 Mol/Liter

pH-Einstellung mit Methansäure auf 7,0

Temperatur: 70 °C

Es wurde ein hellglänzender, porenfreier Palladiumüberzug erhalten.

20

Beispiel 10

25 Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Substrat wurde in einem Bad der folgenden Zusammensetzung beschichtet:

Palladiumacetat 0,05 Mol/Liter

1,2-Bis(3-Aminopropylamino)-ethan 0,1 Mol/Liter

Natriumformiat 0,3 Mol/Liter

Bernsteinsäure 0,1 Mol/Liter

30 pH-Einstellung mit Methansäure auf 7,0

Temperatur: 90 °C

Es wurde ein hellglänzender, porenfreier Palladiumüberzug erhalten.

35

Beispiel 11

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Substrat wurde in einem Bad der folgenden Zusammensetzung beschichtet:

	Palladiumsulfat	0,1 Mol/Liter
	Ethylendiamin	0,2 Mol/Liter
	Natriumformiat	0,3 Mol/Liter
	Bernsteinsäure	0,15 Mol/Liter
5	Hydroxyethansulfonsäure	0,0003 Mol/Liter

pH-Einstellung mit Methansäure auf 8,5

Temperatur: 75 °C

Es wurde ein hellglänzender, porenfreier Palladiumüberzug erhalten.

Vergleichsversuch:

Der Versuch nach Beispiel 1 wurde wiederholt. Jedoch wurde der pH-Wert der Palladiumlösung auf 1,0 eingestellt.

Das Bad war nicht stabil, sondern zersetzte sich unter Wasserstoff-Entwicklung und Palladium-Ausfällung. Auf dem Blech schlug sich ein schwarzer, matter Überzug nieder.

II) Vorbehandlung mit sauren zementativen Bädern

Beispiel 12

Ein Kupferblech wurde kathodisch elektrolytisch entfettet, nach dem Spülen kurz (einige Sekunden) in einer sauren Peroxodisulfatlösung angeätzt und nach einem weiteren Spülvorgang in einem Bad mit Palladium überzogen. Das Bad hatte folgende Zusammensetzung:

30	Natriumhydrogensulfat	30 g/Liter
	Natriumnitrat	3 g/Liter
	Palladium (als Palladiumsulfat)	0,2 g/Liter
	Schwefelsäure	0,6 g/Liter

Behandlungsbedingungen:

Temperatur 40 °C

Behandlungszeit 5 min

Anschließend wurde das Blech in dem Palladiumbad gemäß Beispiel 1 beschichtet.

Das Kupferblech war mit einer weiß glänzenden Palladium-

schicht überzogen. Der Metallüberzug haftete sehr gut (Tesatest). Die Lötbarkeit, gemessen mit einer Benetzungswaage, war im Vergleich zu vergoldeten Flächen besser als diese. Nach 14 Tagen Lagerung konnte kein Abfall der Lötbarkeit festgestellt werden. Die Porosität war sehr gering.

Beispiel 13

10 Ein wie in Beispiel 12 vorbehandeltes Kupferblech wurde in einer wie folgt zusammengesetzten Lösung behandelt:

Natriumhydrogensulfat	20,0 g/Liter
Natriumperoxodisulfat	0,7 g/Liter
Palladium (als Sulfat)	0,2 g/Liter
15 Schwefelsäure	0,6 g/Liter

Behandlungsbedingungen:

Temperatur	40 °C
Behandlungszeit	5 min

Das Kupferblech war mit einer schwach grauen, jedoch glänzenden Palladiumschicht überzogen. Anschließend wurde das Blech in dem Palladiumbad gemäß Beispiel 1 beschichtet. Es wurde ein porenfreier Palladiumüberzug erhalten. Die Haftung des Palladiums war sehr gut (Tesatest). Die Lötbarkeit war vergleichbar zu der im Beispiel 12.

Beispiel 14

30 Ein wie in Beispiel 12 vorbehandeltes Kupferblech wurde in einer wie folgt zusammengesetzten Lösung palladiniert:

Natriumhydrogensulfat	50,0 g/Liter
Kaliumperchlorat	5,0 g/Liter
Palladium (als Sulfat)	0,2 g/Liter

Behandlungsbedingungen:

35 Temperatur	40 °C
Behandlungszeit	5 min

Nach der anschließenden Beschichtung des Blechs mit Palladium gem. Beispiel 1 war das Blech mit einer gleichmäßigen glänzenden Palladiumschicht überzogen, die die gleichen guten

Eigenschaften aufwies, wie in Beispiel 12 beschrieben.

Beispiel 15

Beispiel 12 wurde wiederholt, jedoch wurde das Kupferblech vor der Behandlung in dem sauren zementativen Palladiumbad zunächst mit einer Nickel/Phosphor-Schicht überzogen. Es wurden dieselben guten Ergebnisse erhalten.

Beispiel 16

Beispiel 12 wurde mit einem sauren zementativen Palladiumbad der folgenden Zusammensetzung wiederholt:

Palladiumnitrat	0,3 g/Liter
-----------------	-------------

Salpetersäure, konz.	30 g/Liter
----------------------	------------

Es wurden dieselben guten Ergebnisse erhalten.

Beispiel 17

Beispiel 12 wurde mit einem sauren zementativen Palladiumbad der folgenden Zusammensetzung wiederholt:

Natriumhydrogensulfat	30 g/Liter
-----------------------	------------

Natriumperborat	0,05 g/Liter
-----------------	--------------

Palladium (als Palladiumsulfat)	0,2 g/Liter
---------------------------------	-------------

Schwefelsäure	0,6 g/Liter
---------------	-------------

Es wurden dieselben guten Ergebnisse erhalten.

Beispiel 18

Beispiel 12 wurde mit einem sauren zementativen Palladiumbad der folgenden Zusammensetzung wiederholt:

Natriumhydrogensulfat	30 g/Liter
-----------------------	------------

Wasserstoffperoxid (30 Gew.-%)	0,15 g/Liter
--------------------------------	--------------

Palladium (als Palladiumsulfat)	0,2 g/Liter
---------------------------------	-------------

Schwefelsäure	0,6 g/Liter
---------------	-------------

Es wurden ebenfalls gute Ergebnisse erzielt.

Beispiel 19

5

Zur Herstellung von Mikroelektroden wurde Polypropylenpulver für die Chromatographie (bspw. von der Fa. Polyscience, Inc., Warrington, USA) zunächst nach üblichen Verfahren vorbehandelt, aktiviert, chemisch vernickelt und anschließend mit dem formaldehydfreien chemischen Bad gemäß Beispiel 1 mit Palladium beschichtet.

10

Das mit Palladium beschichtete Pulver wurde anschließend zu Tabletten verarbeitet. Hierzu wurde das Pulver in ein Preßwerkzeug eingebracht. Danach wurde das Pulver langsam und schrittweise bis zum maximal für das Werkzeug zulässigen Preßdruck verpreßt.

15

Das Preßwerkzeug mit dem gepreßten Polypropylenpulver wurde in einen auf 210 °C vorgeheizten Ofen gebracht und 30 min lang erhitzt. Zur Fertigung des Mikroelektrodenarrays wurde danach eine Stirnfläche der so erhaltenen Tablette poliert und die andere Stirnfläche elektrisch kontaktiert.

20

Beispiel 20

25

Ein Silberblech wurde mit einem sauren zementativen Palladiumbad der folgenden Zusammensetzung aktiviert:

Palladiumnitrat 0,3 g/Liter

Salpetersäure 6,0 g/Liter

30

Das Blech war nach 2 Minuten aktiviert und wurde nach einem Spülvorgang 15 Minuten lang in einem Palladiumbad, gemäß Beispiel 2, mit 1,2 µm Palladium beschichtet.

Der Palladiumüberzug war porenarm und verhinderte die Migration des Silbers.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung von Palladiumschichten auf Metalloberflächen, aus einem formaldehydfreien chemischen Bad, enthaltend ein Palladiumsalz, einen oder mehrere stickstoffhaltige Komplexbildner und Methansäure oder Methansäurederivate bei einem pH-Wert oberhalb von 4.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des formaldehydfreien, chemischen Bades im Bereich von 5 bis 6 liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aktivierungsschritt in einem sauren zementativen Bad, enthaltend ein Palladiumsalz und ein Oxidationsmittel oder ein Gemisch mehrerer Oxidationsmittel, vorgeschaltet ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Peroxodisulfate, Perchlorate, Perborate, Peroxide und/oder Nitrate verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel oder das Gemisch mehrerer Oxidationsmittel in Konzentrationen von 0,01 bis 100 g/Liter zementatives Bad eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Palladiumsalz im zementativen Bad Palladiumsulfat, Palladiumnitrat oder Palladiumperchlorat in Konzentrationen von 0,005 bis 20 g/Liter Bad verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Metalloberflächen aus Kupfer, Silber, Nickel und Kobalt sowie deren Legierungen untereinander und/oder mit Phosphor oder Bor.
8. Formaldehydfreies chemisches Bad zur Abscheidung von Palladiumschichten auf Metalloberflächen, enthaltend ein Palladiumsalz, einen oder mehrere stickstoffhaltige Komplexbildner

und Methansäure oder Methansäurederivate bei einem pH-Wert oberhalb von 4.

5 9. Bad nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch Salze, Amide oder Ester der Methansäure als Methansäurederivate.

10. Bad nach einem der Ansprüche 8 und 9, gekennzeichnet durch Alkalisalzformiat, Methansäureethylester, Formamid oder N,N-Dimethylformamid als Methansäurederivate.

10

11. Bad nach einem der Ansprüche 8 bis 10, gekennzeichnet durch primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder Polyamine als stickstoffhaltige Komplexbildner.

15 12. Bad nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltigen Komplexbildner in Konzentrationen von 0,05 bis 100 g/Liter darin enthalten sind.

20 13. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Leiterplatten, elektronischen Bauelementen, Korrosionsschutzschichten, Lötenschutzschichten und/oder Mikroelektrodenarrays.

25 14. Verfahren zur Abscheidung von Palladiumschichten, gekennzeichnet durch einzelne oder alle neuen Merkmale oder Kombinationen der offenbarten Merkmale.

30 15. Formaldehydfreies chemisches Bad zur Abscheidung von Palladiumschichten, gekennzeichnet durch einzelne oder alle neuen Merkmale oder Kombinationen der offenbarten Merkmale.